

WPI Acc No: 1997-103809/ 199710

Stain preventing coating compsn. for exterior use - comprises resin cpd. contg. thermally dissociative fluorine and crosslinkable functional gp. which is coated onto acid- or alkali-treated surface

Patent Assignee: DAIKIN KOGYO KK (DAIK)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 8337771	A	19961224	JP 95143758	A	19950609	199710 B

Priority Applications (No Type Date): JP 95143758 A 19950609

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

JP 8337771 A 19 C09K-003/00

Abstract (Basic): JP 8337771 A

The stain preventing (P1) contains as a chief ingredient at least one cpd. (A) of formula (I) contg. thermally dissociative fluorine contg. protective gp. Z = an opt. functional gp. contg. organic gp.; X = a C=O gp. or SO₂; Rf = an opt. oxygen atom-contg. organic gp., in which H atoms have been substn., either partially or completely, with fluorine atoms. Also claimed is a coating compsn. (P2) contg. 1-100 pts. wt. (P1), which was claimed in (1) or (2), 100 pts.wt. crosslinkable functional gp.-contg. coating resin compsn. (B), and curing agent (C1) and/or curing catalyst (C2). Alternatively, (P2) may contain solvent soluble fluoroolefin copolymer contg. Rf gp. claimed in (1) or (2) and OH gp. and (C1) and/or (C2). Also claimed is a surface treating method (M) comprising: (1) a process, in which (P1) or (P2) is coated on the surface of a substrate; and (2) a process, in which the coated surface is surface treated with either alkali or acid. Also claimed is an outdoor use prod. (P3), which was coated with either (P1) or (P2) or surface reacted by means of (M).

USE - (P1) or (P2) is suitable for coating outdoor use prods. in order to prevent them from being stained with dust and/or rain. (P1) or (P2) and (M) are suitable for mfg. (P3). (P3) is suitable for using outdoors.

ADVANTAGE - (P1) or (P2) forms coating films with good stain resistance, stain removability, water resistance, and durability. (P3) has good stain and water resistances, and durability in outdoor application.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-337771

(43)公開日 平成8年(1996)12月24日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 09 K 3/00	112		C 09 K 3/00	112 E
C 09 D 5/14	PQM		C 09 D 5/14	PQM
201/00	PDE		201/00	PDE

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 19 頁)

(21)出願番号 特願平7-143758	(71)出願人 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
(22)出願日 平成7年(1995)6月9日	(72)発明者 毛利 晴彦 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン 工業株式会社淀川製作所内
	(72)発明者 和田 進 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン 工業株式会社淀川製作所内
	(74)代理人 弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)
	最終頁に続く

(54)【発明の名称】汚染付着防止剤、塗料用組成物、表面処理方法および屋外物品

(57)【要約】

【目的】防汚染付着性、汚染除去性に優れ、さらに耐水性、耐久性にも優れた塗料用組成物、汚染付着防止剤、表面処理方法および屋外物品を提供する。

【構成】(A)式(I):

Z-X-O-R_f (I)

(式中、Zは官能基を有しているか有していない有機基、XはC=OまたはSO₂、R_fは水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されており、酸素原子を含んでいてもよい有機基である)で示される熱解離性含フッ素保護基を有する化合物からなる汚染付着防止剤を用いる。

【特許請求の範囲】

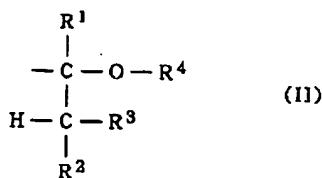
【請求項1】 (A) 式(I) :



(式中、Zは官能基を有しているか有していない有機基、XはC=OまたはSO₂、R_fは水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されており、酸素原子を含んでいてもよい有機基である)で示される熱解離性含フッ素保護基を有する化合物からなる汚染付着防止剤。

【請求項2】 (A) -Rfが式(II) :

【化1】



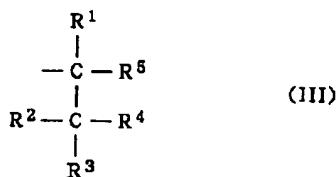
(式中、R¹、R²およびR³は同じかまたは異なり、いずれも水素原子または炭素数1～18でフッ素原子を含んでいてもよい有機基、R⁴は炭素数1～18で水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されている有機基である)で示される熱解離性含フッ素保護基である請求項1記載の汚染付着防止剤。

【請求項3】 請求項2記載の(A)汚染付着防止剤1～100重量部と(B)架橋性官能基含有塗料用樹脂100重量部と(C)硬化剤および/または硬化触媒からなる塗料用組成物。

【請求項4】 請求項2記載の熱解離性含フッ素保護基および水酸基を有する溶剤可溶性のフルオロオレフィン共重合体と(C)硬化剤および/または硬化触媒からなる塗料用組成物。

【請求項5】 (A) -Rfが式(III) :

【化2】



(式中、R¹、R²、R³、R⁴およびR⁵は同じかまたは異なり、いずれも水素原子または炭素数1～18で水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されていてもよい有機基であり、R¹、R²、R³、R⁴およびR⁵のうちの少なくともひとつはフッ素原子含有基である)で示される熱解離性含フッ素保護基である請求項1記載の汚染付着防止剤。

【請求項6】 請求項5記載の(A)汚染付着防止剤1～100重量部と(B)架橋性官能基含有塗料用樹脂100重量部と(C)硬化剤および/または硬化触媒からなる塗料用組成物。

【請求項7】 請求項5記載の熱解離性含フッ素保護基

および水酸基を有する溶剤可溶性のフルオロオレフィン共重合体と(C)硬化剤および/または硬化触媒からなる塗料用組成物。

【請求項8】 热解離性含フッ素保護基を有する化合物が、該保護基をひとつだけ有する化合物である請求項2、3、5または6記載の汚染付着防止剤または塗料用組成物。

【請求項9】 式(III)において、R¹が水素原子であって、かつR⁵が水素原子ではない請求項5、6または7記載の汚染付着防止剤または塗料用組成物。

【請求項10】 (B)架橋性官能基含有塗料用樹脂が、水酸基および/またはカルボキシル基を含有する溶剤可溶性のフッ素塗料用樹脂である請求項3、6、8または9記載の汚染付着防止剤または塗料用組成物。

【請求項11】 (B)架橋性官能基含有塗料用樹脂が、アルコキシシリル基を有するアクリルシリコン塗料用樹脂である請求項3、6、8または9記載の汚染付着防止剤または塗料用組成物。

【請求項12】 热解離性含フッ素保護基を脱離するための触媒としてスルホン酸類、スルホン酸塩類、アンモニウム塩類、カルボン酸塩類、アルカリ金属ハライド化合物およびアルカリ土類金属ハライド化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種を含み、これらの安定剤としてアミド化合物、第三級アミン化合物またはエーテル化合物を含んでいてもよい請求項2～11のいずれかに記載の汚染付着防止剤または塗料用組成物。

【請求項13】 請求項1～12のいずれかに記載の汚染付着防止剤または塗料用組成物を塗装したのち、塗膜表面をアルカリまたは酸で表面処理する方法。

【請求項14】 請求項1～12のいずれかに記載の汚染付着防止剤または塗料用組成物を塗装するか、または請求項13記載の方法により処理してえられる屋外物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、汚染付着防止剤、塗料用組成物、表面処理方法および屋外物品に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、美観保持、景観重視の観点から、建築外装や車両外装などの汚れに関する分析および防止方法が種々検討されており、とくに都市部での雨水により運ばれる汚れにたいし、汚れが付着堆積しにくい機能（防汚染付着性）、付着堆積しても洗浄により容易に除去できる機能（汚染除去性）に優れた外装材が求められている。

【0003】この汚染除去性向上のためには塗膜の架橋密度をあげるなどの方法が有効であり、また汚染付着性改良のためには物品の表面を親水性（対水接触角を低くする）にすることが有効であることが知られている。汚染付着性を改良するばかり、塗膜全体を親水性にすると

塗膜の耐水性、耐久性に問題がおこるので、効率的に塗膜表面のみを親水化する方法が好適である。

【0004】汚染付着性改良のために、親水性のカルボン酸塩やスルホン酸塩構造を導入した塗料用樹脂からなる組成物が、たとえば特開平6-179790号公報などに開示されている。しかしながら塗膜のほぼ全体にイオン性の親水性基が存在するので、塗膜の耐水性が劣り、各種塗料用添加剤や顔料に悪影響をおよぼすため効果が不充分であり、硬化反応性に悪影響をおよぼすなどの欠点があった。

【0005】また、特開平4-218561号、特開平5-86297号および特開平5-86298号各公報には潜在化カルボキシル化合物が開示されているが、これもカルボキシル基がほぼ塗膜全体に存在するため塗膜の耐水性に劣り、ブロック化官能基は架橋反応におもに機能するため表面の親水化が不充分であるなどの欠点を有している。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、防汚染付着性、汚染除去性に優れ、さらに耐水性、耐久性にも優れた塗料用組成物、該組成物に用いる汚染付着防止剤、該組成物を用いる表面処理方法および該組成物を用いて該処理方法によりえられる屋外物品を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A)式

(I) :



(式中、Zは官能基を有しているか有していない有機基、XはC=OまたはSO₂、R_fは水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されており、酸素原子を含んでいてもよい有機基である)で示される熱解離性含フッ素保護基を有する化合物からなる汚染付着防止剤に関する。

【0008】また本発明は、前記(A)汚染付着防止剤1~100重量部と(B)架橋性官能基含有塗料用樹脂100重量部と(C)硬化剤および/または硬化触媒とかなる塗料用組成物に関する。

【0009】また本発明は、前記熱解離性含フッ素保護基および水酸基を有する溶剤可溶性のフルオロオレフィン共重合体と(C)硬化剤および/または硬化触媒とかなる塗料用組成物に関する。

【0010】さらに本発明は、前記いずれかの汚染付着防止剤または塗料用組成物を塗装したのち、塗膜表面をアルカリまたは酸で表面処理する方法に関する。

【0011】さらにまた本発明は、前記いずれかの汚染付着防止剤または塗料用組成物を塗装するか、または前記表面処理する方法により処理してえられる屋外物品に関する。

【0012】

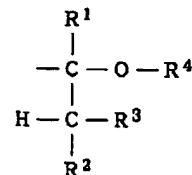
【作用および実施例】本発明において、防汚染付着性、汚染除去性などに優れるという効果が、なぜえられるのかということについては、明らかではないが、たとえばつぎのようなことが考えられる。

【0013】前記(A)の式(I)中、R_fは熱解離性であるので、熱解離によりカルボン酸基、スルホン酸基、アミノ基などの親水性基を生じせしめ、とくにR_fがフッ素原子を有していると、R_fが表面濃縮されるため、表面に上記親水性基が濃縮されるので優れた効果がえられるものと考えられる。

【0014】また、R_fが式(I)

【0015】

【化3】

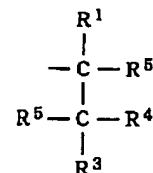


【0016】で示される有機基のばあい、R¹が結合した炭素原子はアセタール構造となり、熱解離性が高いので優れた効果がえられるものと考えられる。

【0017】また、R_fが式(I)

【0018】

【化4】



【0019】で示される有機基のばあい、R¹が結合した炭素原子に隣接した基にフッ素原子が結合しているため、そのフッ素原子の電子吸引効果のために熱解離性が高いので優れた効果がえられるものと考えられる。

【0020】さらに、前記(A)の式(I)においてZが官能基を有しないときは、表面移行性または表面濃縮性が良好であり、Zが官能基を有しているときは塗膜と化学結合で結ばれるので、持続性が良好であるので優れた効果がえられるものと考えられる。

【0021】式(I)において、Zは官能基を有しているか有していない有機基であり、XはC=OまたはSO₂を示す。

【0022】式(I)で示される化合物は、Z-X-で示される有機基を有する化合物、たとえばカルボン酸化合物、スルホン酸化合物、イソシアネート化合物などを原料のひとつとしている。

【0023】これらのうち、Zがたとえばアルキル基、芳香族基などのように、官能基を有していないとき、式(I)で示される化合物は、単なる添加剤といえる。

【0024】また、Zがたとえば水酸基、アミノ基、イソシアネート基、エポキシ基、アルコキシリル基などのような非二重結合性官能基を有しているとき、式

(I) で示される化合物は、この官能基を介して、たとえば後記する塗料用樹脂または硬化剤と反応するので、反応性添加剤といえる。

【0025】さらに、Zがたとえばビニル基のような二重結合性官能基を有しているとき、式(I)で示される化合物は、後記する熱解離性含フッ素保護基含有モノマー、すなわち重合性添加剤といえる。

【0026】前記カルボン酸化合物としては、たとえばモノカルボン酸、ポリカルボン酸、ヒドロキシ基含有モノカルボン酸、ヒドロキシ基含有ポリカルボン酸などがあげられ、硬化剤との反応性や表面濃縮性の点からヒドロキシ基含有モノカルボン酸などが好ましい。

【0027】モノカルボン酸としては、たとえば酢酸、プロピオン酸などがあげられ、ポリカルボン酸としては、たとえばコハク酸、ヒドロキシ基含有カルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、カルボキシル基含有の溶剤可溶性フルオロオレフィン共重合体、ポリアクリル酸、両末端にカルボキシル基含有のポリエステルなどがあげられるが、耐候性の点からカルボキシル基含有の溶剤可溶性フルオロオレフィン共重合体が好ましい。

【0028】ヒドロキシ基含有モノカルボン酸としては、たとえば4-ヒドロキシブタン酸、3-ヒドロキシブタン酸、1, 2-ヒドロキシステアリン酸、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸や無水ジカルボン酸とジオールとの反応物などがあげられるが、水酸基の反応性の点から無水ジカルボン酸とジオールとの反応物が好ましい。

【0029】無水ジカルボン酸としては、たとえばコハク酸、ヒドロキシ基含有カルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸の無水物などがあげられるが、酸無水物の反応性の点から環状酸無水物が好ましい。

【0030】ジオールとしては、たとえばエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 4-ジヒドロキシシクロヘキサンなどがあげられるが、水酸基の反応性の点から1, 4-ブタンジオールが好ましい。

【0031】ヒドロキシ基含有ポリカルボン酸としては、たとえば水酸基およびカルボキシル基含有の(メタ)アクリル酸エステル共重合体などがあげられる。

【0032】また、これらのカルボン酸の誘導体、たとえば塩化物、無水物などもあげられる。

【0033】前記スルホン酸化合物としては、たとえばp-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、3-ヒドロ

キシ-1-プロパンスルホン酸およびこれらのスルホン酸の誘導体、たとえば塩化物、無水物などがあげられるが、反応性の点から塩化物が好ましい。

【0034】前記イソシアネート化合物としては、たとえば2, 4-トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、リシンメチルエステルジイソシアネート、メチルシクロヘキシルジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、n-ペントン-1, 4-ジイソシアネート、2-イソシアネートエチル-2, 6-ジイソシアネートカブロエートおよびこれらの3量体、アダクト体、ピュレット体、これらの重合体で2個以上のイソシアネート基を有するものなどがあげられる。また、これらをポリエチレンオキシドまたはカルボキシル基で変性したものなどもあげられる。さらに、これらのなかでも耐候性、耐黄変性の点から芳香族基を含まないイソシアネート化合物、たとえばヘキサメチレンジイソシアネート誘導体、イソホロンジイソシアネート誘導体が好ましい。

【0035】式(I)で示される化合物のもうひとつの原料は、前記原料と反応して該化合物中にR_fを導入できるような化合物であればよい。

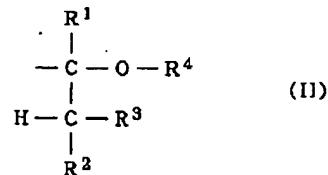
【0036】式(I)において、R_fは水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されており、酸素原子を含んでいてもよい有機基であり、たとえば加熱によりR_f基が分解するかまたは結合の一部が解離することにより含フッ素基などが脱離するような熱解離性を有する含フッ素保護基である。

【0037】前記式(I)で示される化合物は、熱解離性含フッ素保護基R_fをひとつだけ有していてもよく、またふたつ以上有していてもよい。とくにR_fをひとつだけ有しているときは、相溶性、溶解性に優れている。

【0038】以上のようなR_fとしては、たとえば式(I I) :

【0039】

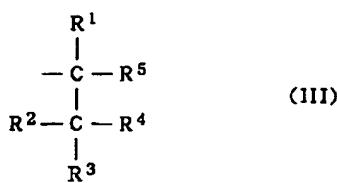
【化5】



【0040】(式中、R¹、R²およびR³は同じかまたは異なり、いずれも水素原子または炭素数1~18でフッ素原子を含んでいてもよい有機基、R⁴は炭素数1~18で水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されている有機基である)、式(I I I) :

【0041】

【化6】



【0042】(式中、R¹、R²、R³、R⁴およびR⁵は同じかまたは異なり、いずれも水素原子または炭素数1～18で水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されていてもよい有機基であり、R¹、R²、R³、R⁴およびR⁵のうちの少なくともひとつはフッ素原子含有基である)またはチッ素原子または硫黄原子を含む含フッ素有機基などで示される有機基があげられるが、貯蔵安定性、熱解離性、入手の容易さの点から式(I I)または式(I I I)で示される有機基が好ましい。

【0043】式(I I)において、R¹、R²およびR³の炭素数としては、合成の容易さ、熱解離性の点から0～18であり、0～2であることが好ましい。R⁴の炭素数としては、安定性、熱解離性、脱離性の点から1～18であり、2～9であることが好ましく、水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されていることにより表面濃縮性に優れている。

【0044】前記式(I I)で示される有機基になりうる化合物としては、たとえば含フッ素ビニルエーテル、環状含フッ素ビニルエーテル、含フッ素イソプロペニルエーテルなどがあげられるが、安定性、熱解離性、入手の容易さの点から含フッ素ビニルエーテルが好ましい。

【0045】前記含フッ素ビニルエーテルとしては、たとえばCH₂=CH-O-R^{*}₂ [式中、R^{*}₂はF(CF₂)_q(CH₂)_p、(CF₃)₂CH、CF₃CHFCF₂CH₂、H(CF₂)_q(CH₂)_p(pは0または1～6の整数、qは1～10の整数、フッ素原子の一部は塩素原子で置換されていてもよく、これらの含フッ素アルキル鎖は直鎖のみならず分岐鎖でもよい)を表す]で示されるものなどがあげられる。

【0046】含フッ素ビニルエーテルの具体例としては、たとえば2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルビニルエーテル、2-パーフルオロオクチルエチルビニルエーテル、2, 2, 2-トリフルオロエチルビニルエーテル、CH₂=CH-O-CH₂CH₂C₄F₉、C_H₂=CH-O-CH₂CF₂CF₂H、CH₂=CH-O-CH₂CF₂CFHCF₃、CH₂=CH-O-CH₂(CF₂CF₂)₂Hなどがあげられるが、表面濃縮性、入手の容易さの点から2, 2, 3, 3, 3-ペンタフル

オロプロピルビニルエーテル、2-パーフルオロオクチルエチルビニルエーテルが好ましい。

【0047】また、前記Z-X-で示される有機基を有する化合物と反応させるばあいは、フッ素を含まないビニルエーテルを併用してもよく、このビニルエーテルとしては、たとえばエチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、3, 4-ジヒドロ-2H-ピランなどがあげられる。

【0048】前記式(I I I)で示される有機基になりうる化合物としては、たとえば含フッ素アルコール、含フッ素オキシム、含フッ素カプロラクタム、含フッ素β-カルボニルカルボニル化合物(たとえば1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロー-2, 4-ペンタンジオンなど)などの含フッ素化合物も使用でき、また、これらの含フッ素化合物の他にフェノール、カプロラクタム、MEKオキシム、β-ジケトンなどの化合物も含フッ素化合物とともに併用できるが、安定性、熱解離性、入手の容易さの点から含フッ素アルコールが好ましい。

【0049】前記含フッ素アルコールとしては、たとえばF(CF₂)_q(CH₂)_pOH、(CF₃)₂CHOH、CF₃CHFCF₂CH₂OH、H(CF₂)_q(CH₂)_pOH(式中、pは0または1～6の整数、qは1～10の整数、フッ素原子の一部は塩素原子で置換されていてもよく、これらの含フッ素アルキル鎖は直鎖のみならず分岐鎖でもよい)などがあげられる。これらの中では保護基として脱離しやすいという点から2級および3級の含フッ素アルコールが好ましい。

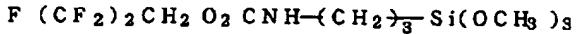
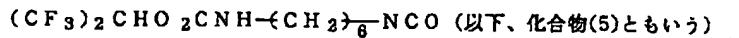
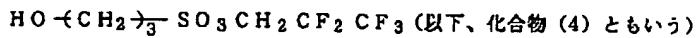
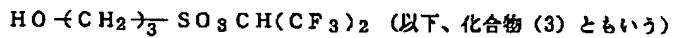
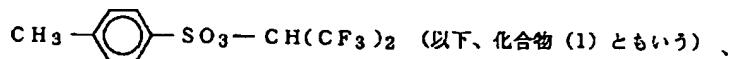
【0050】含フッ素アルコールの具体例としては、たとえば1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロー-2-プロパノール、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパノール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、CF₃CHFCF₂CH(CH₃)OH、C₄F₉CH₂CH₂OH、CH₃(CF₃)₂COH、CF₃CFHCF₂C(CH₃)₂OHなどがあげられるが、熱解離性、脱離性、入手の容易さの点から、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロー-2-プロパノールが好ましい。

【0051】式(I I I)において、熱解離性の点から、たとえばR¹が水素原子であって、かつR⁵が水素原子ではないことが好ましい。

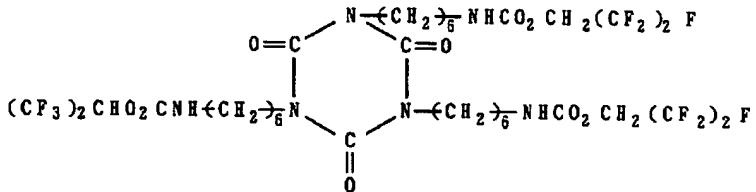
【0052】前記式(I)で示される化合物の具体例としては、たとえば

【0053】

【化7】



(以下、化合物(6)ともいう)



【0054】などがあげられるが、熱解離性、安定性効

果の持続性の点から化合物(3)および化合物(7)が好ましい。

【0055】前記式(I)で示される化合物を用いる方法としては、たとえば前記Z-X-で示される有機基を有する化合物1~10モルと前記式(II)または式(III)で示される有機基になりうる化合物1~50モルとを、反応溶媒としてたとえば芳香族系または脂肪族系溶媒、さらに具体的にはケトン、エステルまたはエーテル中において、触媒として酸、アルカリ、金属塩を0.1~5モル%用い、反応温度20~120°Cで1~10時間反応させればよい。

【0056】前記熱解離性含フッ素保護基を有する化合物を用いてえられる塗料用組成物には、塗料用樹脂が配合できる。塗料用樹脂としては、たとえば架橋性官能基含有の塗料用樹脂が好ましく、たとえば水酸基および/またはカルボキシル基含有で溶剤可溶性のフッ素塗料用樹脂やアルコキシシリル基含有のアクリルシリコン塗料用樹脂などがあげられる。

【0057】水酸基および/またはカルボキシル基含有で溶剤可溶性のフッ素塗料用樹脂としては、たとえば特公昭60-21686号、特開平3-121107号、特開平4-279612号、特開平4-28707号、特開平2-232221号各公報などに記載のものがあげられ、市販品としては、たとえば旭硝子(株)製ルミフロン、ダイキン工業(株)製ゼッフル、セントラル硝子(株)製セフラルコート、大日本インキ(株)製フルオネート、東亜合成(株)製ザフロンなどがあげられ

【0058】水酸基および/またはカルボキシル基含有で溶剤可溶性のフッ素塗料用樹脂としては、たとえば数平均分子量(GPCによる)1000~100000、より好ましくは1500~30000のものが用いられ、分子量が該範囲内であれば硬化性、耐候性、作業性、塗装性に優れている。好ましい水酸基価は10~200(mg KOH/g)、好ましい酸価は0~100(mg KOH/g)であり、水酸基価および酸価が該範囲内であれば硬化性、塗膜の可撓性がよくなる。

【0059】アルコキシシリル基含有のアクリルシリコン塗料用樹脂としては、たとえば特開平7-48540号公報記載のものなどがあげられ、市販品としては鐘淵化学工業(株)製ゼムラック、三洋化成工業(株)製クリヤーなどがあげられる。

【0060】前記塗料用樹脂としては、そのほかにオルガノシリコン系無機塗料用樹脂類、アクリルポリオール類、ポリエステル類、ポリウレタン類などがあげられる。

【0061】前記熱解離性含フッ素保護基および水酸基を有する溶剤可溶性のフルオロオレフィン共重合体としては、たとえばビニル性官能基含有のカルボン酸化合物、ビニル性官能基含有のイソシアネート化合物またはビニル性官能基含有のスルホン酸化合物とたとえば前記したような含フッ素アルコールまたは含フッ素ビニルエーテルとから製造してえられる熱解離性含フッ素保護基含有モノマー(すなわち、式(I)においてZが二重結合性官能基を有するもの)をたとえばフルオロオレフィ

ン、水酸基含有モノマー、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、アリルエーテル類、ビニル性官能基含有のカルボン酸化合物、イオン性基含有モノマーなどのモノマー一類と共重合することによりえられる。

【0062】これらのモノマー類のうちでも、耐侯性の点からフルオロオレフィン、水酸基含有モノマーが好ましい。

【0063】前記水酸基含有モノマーとしては、たとえば4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、2-(2-ヒドロキシエトキ)エチルビニルエーテル、アリルアルコール、エチレングリコールモノアリルエーテル、ジエチレングリコールモノアリルエーテル、ポリエチレングリコールモノアリルエーテルなどがあげられるが、フルオロオレフィンとの共重合性、重合安定性、入手の容易さの点から、4-ヒドロキシブチルビニルエーテルが好ましい。

【0064】前記ビニル性官能基含有のカルボン酸化合物としては、たとえばビニル酢酸、クロトン酸、3-アリルオキシプロピオン酸や前記水酸基含有モノマーと前記の無水ジカルボン酸との反応物があげられるが、フルオロオレフィンとの共重合性、モノマーの安定性の点から3-アリルオキシプロピオン酸が好ましい。

【0065】前記ビニル性官能基含有のイソシアネート化合物としては、たとえば前記水酸基含有モノマーと前記のジイソシアネートとの反応物などがあげられる。

【0066】前記ビニル性官能基含有のスルホン酸化合物としては、たとえばビニルスルホン酸、4-ビニルベンゼンゼンスルホン酸、 $C_4H_9OCO-CH_2-CH(SO_3H)-CO_2CH_2CH=CH_2$ 、 $CH_2=CHCH_2O(CH_2)_n-SO_3H$ (式中、nは1~5の整数)などがあげられるが、重合反応性の点から $CH_2=CHCH_2O(CH_2)_3-SO_3H$ が好ましい。

【0067】前記フルオロオレフィンとしては、たとえばフッ化ビニル、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレンなどがあげられるが、耐侯性、汚染除去性、重合反応性の点からテトラフルオロエチレンが好ましい。

【0068】前記ビニルエーテル類としては、たとえばエチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルなどがあげられるが、入手の容易さの点からブチルビニルエーテルが好ましい。

【0069】前記ビニルエステル類としては、たとえば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビバリン酸ビニル、バーサチック酸ビニル、安息香酸ビニル、p-t-ブチル安息香酸ビニルなどがあげられるが、耐侯性、入手の容易さ、重合反応性の点からビバリン酸ビニル、安息香酸ビニルが好ましい。

【0070】前記アリルエーテル類としては、たとえば

アリルアルコール、エチレングリコールモノアリルエーテル、ジエチレングリコールモノアリルエーテル、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル、グリセロールモノアリルエーテルなどがあげられるが、入手の容易さの点からエチレングリコールモノアリルエーテルが好ましい。

【0071】前記イオン性基含有モノマーとしては、たとえば $C_4H_9OCO-CH_2-CH(SO_3Na)-CO_2CH_2CH=CH_2$ 、市販品のエレミノールJS-2 (三洋化成工業(株)製)、 $CH_2=CHCH_2O(CH_2)_n-SO_3Na$ (式中、nは1~5の整数)、一般式 $R^*_2OCO-CH_2-CH(SO_3Na)-CO_2CH_2CH=CH_2$ (R^*_2 は前記構造) であらわされ、たとえば $CF_3CH_2OCO-CH_2-CH(SO_3Na)-CO_2CH_2CH=CH_2$ 、 $CF_3CF_2CH_2OCO-CH_2-C(H(SO_3Na))-CO_2CH_2CH=CH_2$ 、 $C_8F_{17}C(H_2CH_2OCO-CH_2-CH(SO_3Na)-CO_2CH_2CH=CH_2$ である含フッ素イオン性モノマー類などがあげられるが、入手の容易さの点からエレミノールJS-2が好ましい。

【0072】前記熱解離性含フッ素保護基および水酸基を有する溶剤可溶性フルオロオレフィン共重合体の具体例としては、たとえば該熱解離性含フッ素モノマーとクロロトリフルオロエチレン、エチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテルとの共重合体、該熱解離性含フッ素モノマーとテトラフルオロエチレン、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテルとの共重合体、該熱解離性含フッ素モノマーとクロロトリフルオロエチレン、ピバリン酸ビニル、バーサチック酸ビニル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテルとの共重合体などがあげられるが、耐侯性、汚染除去性の点から該熱解離性含フッ素モノマーとテトラフルオロエチレン、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテルとの共重合体が好ましい。

【0073】前記熱解離性含フッ素保護基および水酸基を有する溶剤可溶性フルオロオレフィン共重合体や架橋性官能基含有の塗料用樹脂は、架橋硬化のために硬化剤および/または硬化触媒を配合できる。

【0074】前記硬化剤としては、たとえば(ブロック)イソシアネート類、アミノプラスチック類、オキサゾリン類、シロキサン類、アジリジン類、エポキシ類、ヒドロラジド類、カルボジイミド類、ケチミン類などがあげられる。これらのなかでは、使用実績の点から(ブロック)イソシアネート類が好ましい。

【0075】(ブロック化)イソシアネート類としてはたとえば2,4-トリエンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、リジンメチルエステルジイソシアネート、メチルシクロヘキシ

ルジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、n-ペントン-1, 4-ジイソシアネート、2-イソシアネートエチル-2, 6-ジイソシアネートカブロエートおよびこれらの3量体、アダクト体、ビュレット体、これらの重合体で2個以上のイソシアネート基を有するもの、さらにフェノール、カブロラクタム、MEKオキシム、 β -ジケトンなどでブロック化されたイソシアネート類などがあげられる。また、これらをポリエチレンオキシドまたはカルボキシル基で変性したものもあげられる。さらに、これらのなかでも耐候性、耐黄変性の点から芳香族基を含まないイソシアネートが好ましい。これらのうちでも入手のしやすさの点からヘキサメチレンジイソシアネート誘導体、イソホロンジイソシアネート誘導体が好ましい。市販品としては住友バイエルウレタン

(株) 製デスマジュール、スミジュール、武田薬品工業(株) 製タケネート、日本ポリウレタン(株) 製コロネット、旭化成工業(株) 製デュラネートなどがあげられる。

【0076】前記アミノプラスチック類としてはメチロールメラミン類、メチロールグアナミン類、メチロール尿素類などがあげられる。メチロールメラミン類としては、ブチル化メチロールメラミン、メチル化メチロールメラミンなどの低級アルコールによりエーテル化されたもの、エポキシ変性メチロールメラミンなどがあげられる。メチロール尿素類としては、メチル化メチロール尿素、エチル化メチロール尿素などのアルキル化メチロール尿素などもあげられる。またこれらをポリエチレンオキシドまたはカルボキシル基などで変性し水溶性または分散性としたアミノプラスチック類もあげられる。これらのうちでも、反応性、相溶性の点からメチロールメラミンが好ましい。以上のアミノプラスチック類を使用するばあいは酸性触媒、ブロック化酸性触媒を使用できる。

【0077】前記硬化触媒としては、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズアセテート、ジオクチルスズマレート、テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート、トリス(アセチルアセトネート)アルミニウム、テトラキス(アセチルアセトネート)ジルコニウム、ジイソプロポキシビス(エチルアセトアセテート)チタネートなどの有機金属化合物や金属塩類などがあげられるが、イソシアネートを用いるばあいは、ジブチルスズジラウレートが好ましい。

【0078】本発明の塗料用組成物には、熱解離性含フッ素保護基の脱離反応を加速し、親水化能を高めるために脱離反応用触媒を配合することができる。この触媒はスルホン酸類、スルホン酸塩類、アンモニウム塩類、カルボン酸塩類、アルカリ金属ハライド化合物、アルカリ土類金属ハライド化合物またはこれらを組み合せたものなどがあげられるが、親水化能の点からアルカリ金属を含む化合物が好ましい。

【0079】スルホン酸類としては、たとえばp-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、3-ヒドロキシ-1-ブロパンスルホン酸などがあげられるが、触媒能の点からp-トルエンスルホン酸が好ましい。

【0080】スルホン酸塩類としては、たとえばp-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、3-ヒドロキシ-1-ブロパンスルホン酸などの金属(Li, Na, K, Ca, Mg, Znなど)塩類およびアミン(NH₃、メチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミンなど)塩類などがあげられるが、親水化能の点からアルカリ金属塩が好ましい。

【0081】アンモニウム塩類としては、たとえば水酸化テトラメチルアンモニウム、硫酸水素テトラメチルアンモニウム、フッ化テトラメチルアンモニウム、塩化テトラメチルアンモニウム、臭化テトラメチルアンモニウム、沃化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、硫酸水素テトラブチルアンモニウム、フッ化テトラブチルアンモニウム、塩化テトラブチルアンモニウム、臭化テトラブチルアンモニウム、沃化テトラブチルアンモニウムなどがあげられるが、触媒能の点から塩化物が好ましい。

【0082】カルボン酸塩類としては、たとえばF(CF₂)_q(CH₂)_pCO₂H、H(CF₂)_q(CH₂)_pCO₂H(式中、pは0または1~6の整数、qは0または1~10の整数、フッ素原子の一部は塩素原子で置換されていてもよく、フルオロアルキル鎖は直鎖のみならず分岐鎖でもよい)の金属(Li, Na, K, Ca, Mg, Znなど)塩類およびアミン(NH₃、メチルアミン、メチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミンなど)塩類などがあげられるが親水化能の点からアルカリ金属塩が好ましい。

【0083】アルカリ金属ハライド化合物としては、たとえばフッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、臭化リチウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、沃化リチウム、沃化ナトリウム、沃化カリウムなどがあげられるが、溶解性の点からリチウム化合物、ナトリウム化合物が好ましい。

【0084】アルカリ土類金属ハライド化合物としては、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、臭化マグネシウム、臭化カルシウム、沃化マグネシウム、沃化カルシウムなどがあげられる。

【0085】また、本発明の塗料用組成物には、たとえば熱解離性含フッ素保護基の脱離反応を加速するため、前記触媒を安定化させるためおよび/または親水化能を

高めるために必要によりアミド化合物、三級アミン化合物またはエーテル化合物（以下、ドナー性化合物ともいう）を配合することもできる。

【0086】アミド化合物としては、たとえばN, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ポリオキサゾリンなどがあげられるが、安定化能の点からN-メチルホルムアミドが好ましい。

【0087】三級アミン化合物としては、たとえばトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミンなどのアルキルアミン類、1, 8-ジアザビシクロ(5.4.0)ウンデセン-7 (DBU)、(-)-スバルテインなどのアルカロイド（類似）類、アザクラウン化合物類、ピリジン、2, 4, 6-トリメチルピリジンなどのピリジン類などがあげられるが、安定化能の点からピリジン類が好ましい。

【0088】エーテル化合物としては、たとえばテトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、テトラヒドロピランなどの環状エーテル類、酢酸2-メトキシエチル、酢酸2-(2-メトキシエトキシ)エチルなどの酢酸エステル類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコールなどのグリコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコールのモノアルキルエーテル類およびジアルキルエーテル類、ジシクロヘキサノ-1,8-クラウン-6、ジシクロヘキサノ-2,4-クラウン-8、ジベンゾ-1,8-クラウン-6、ジベンゾ-2,4-クラウン-8などのクラウンエーテル類、マクロライド化合物類などがあげられるが、安定化能の点から環状エーテル類が好ましい。

【0089】さらに、本発明の塗料用組成物には、たとえば顔料、フィラー、塗料用添加剤、顔料分散剤、増粘剤、レベリング剤、シランカップリング剤、アルキシリケート類、コロイダルシリカ類、紫外線吸収剤、HALS類、防カビ剤、界面活性剤などの添加剤、前記以外の塗料用樹脂（たとえばオルガノシリコーン系樹脂類、アクリルポリオール類、ポリエステル類、ポリウレタン類）、溶剤などが配合できる。

【0090】溶剤としては、たとえばキシレン、トルエン、ソルベッソ100、ソルベッソ150、ヘキサンなどの炭化水素系溶剤、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコール、酢酸ジエチレングリコールなどのエステル系溶剤、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテルなどのエーテル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトンなどのケトン系溶剤、ジメチルスルホキシドなどのスルホン酸エステル系溶剤、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、CF₃CH₂OH、F(CF₂)₂CH₂OH、(CF₃)₂CHOH、F(CF₂)₃CH₂OH、F(CF₂)₄C₂H₅O_H、H(CF₂)₂CH₂OH、H(CF₂)₃CH₂OH、H(CF₂)₄CH₂OHなどのアルコール系溶剤などがあげられる。

リコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテルなどのエーテル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトンなどのケトン系溶剤、ジメチルスルホキシドなどのスルホン酸エステル系溶剤、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、CF₃CH₂OH、F(CF₂)₂CH₂OH、(CF₃)₂CHOH、F(CF₂)₃CH₂OH、F(CF₂)₄C₂H₅O_H、H(CF₂)₂CH₂OH、H(CF₂)₃CH₂OH、H(CF₂)₄CH₂OHなどのアルコール系溶剤などがあげられる。

【0091】なお、本発明の熱解離性含フッ素保護基を有する化合物は、塗料組成物のみならず、有機樹脂、無機樹脂、フィルム、接着剤などに用いることもでき、それらの表面を改質し、汚染付着性、汚染除去性、帯電性、防曇り性、接着性、密着性などを改善できる。

【0092】本発明の汚染付着防止剤は、前記式(I)で示される熱解離性含フッ素保護基を有する化合物からなるものである。

【0093】本発明の塗料用組成物をうるための各成分の混合割合について説明する。

【0094】前記(B)架橋性官能基含有塗料用樹脂100部（重量部、以下同様）に対して、前記(A)汚染付着防止剤1～100部であり、10～50部であることが好ましく、(A)をこの範囲内の割合で混合することにより、防汚染付着性、汚染除去性、効果の持続性に優れている。

【0095】また、(B)100部に対して、(C)硬化剤および/または硬化触媒の混合割合は1～100部であり、10～50部であることが好ましく、(C)をこの範囲内の割合で混合することにより、硬化性、耐溶剤性、汚染除去性、耐候性に優れている。

【0096】また、熱解離性含フッ素保護基および水酸基を有する溶剤可溶性のフルオロオレフィン共重合体と(C)硬化剤および/または硬化触媒との混合割合は、該共重合体1～100部に対して、(C)0.01～100部であり、両者をこれらの範囲内の割合で混合することにより、防汚染付着性、汚染除去性、耐候性、耐水性、耐薬品性に優れている。

【0097】なお、前記フルオロオレフィン共重合体における熱解離性含フッ素保護基を有するモノマーの共重合割合としては、1～20モル%であり、2～8モル%であることが好ましく、該モノマーの共重合割合をこの

範囲内にすることにより、防汚染付着性、汚染除去性、耐候性、耐水性に優れている。

【0098】なお、重合方法としては、通常の重合方法であればよい。

【0099】本発明の塗料用組成物をうるための各成分の混合方法としては、たとえば攪拌機付容器に架橋性官能基含有塗料用樹脂を溶剤に溶解した溶液を入れ、攪拌しながら汚染付着防止剤を添加し、さらに硬化剤および／または硬化触媒を添加すればよい。

【0100】また、別の混合方法としては、前記容器に熱解離性含フッ素保護基および水酸基を有する溶剤可溶性のフルオロオレフィン共重合体を溶剤に溶解した溶液を入れ、攪拌しながら硬化剤および／または硬化触媒を添加すればよい。

【0101】本発明の塗料組成物を塗装するための屋外物品としては、たとえば塗料が塗装された屋外物品、金属パネル、フィルム、プラスチックボード、コンクリートパネル、タイルなどがあげられる。

【0102】前記屋外物品への塗装方法としては、たとえば前記塗料組成物をスプレー塗装により塗装したのち、50～250℃で1分～2時間乾燥し、膜厚が1～100μmの塗膜を形成すればよい。

【0103】本発明においては、たとえばこの乾燥工程において、前記式(I)で示される化合物の保護基R_fが脱離（すなわち熱解離）して水酸基が生成するので、塗膜表面が適度に親水性となり、防汚染付着性、汚染除去性が向上することも考えられる。

(A1) 式中、Zが官能基を有さずR_fがFVE残基である化合物

からなる汚染付着防止剤 1～100部

(B) 架橋性官能基含有塗料用樹脂 100部

(C) 硬化剤および／または硬化触媒 0.01～100部

この組成物は貯蔵安定性に優れ、塗膜は防汚染付着性、汚染除去性に優れている。より好ましくは、

(A1) 式中、Zが官能基を有さずR_fがFVE残基である化合物

からなる汚染付着防止剤 1～50重量部

(B1) 架橋性官能基含有塗料用フッ素樹脂 100部

(C) 硬化剤および／または硬化触媒 0.01～100重量部

この組成物は貯蔵安定性に優れ、塗膜は耐候性、防汚染付着性、汚染除去性に優れている。

(A1) 式中、Zが非二重結合性官能基を有しR_fがFVE残基である

化合物からなる汚染付着防止剤 1～100部

(B) 架橋性官能基含有塗料用樹脂 100部

(C) 硬化剤および／または硬化触媒 0.01～100部

この組成物からなる塗膜は長期の防汚染付着性、汚染除去性、低導電性、耐溶剤性に優れている。

(A2) 式中、Zが非二重結合性官能基を有しR_fがFVE残基であり、

1分子中に非二重結合性官能基を1個有する化合物からなる

汚染付着防止剤 1～100部

(B) 架橋性官能基含有塗料用樹脂 100部

(C) 硬化剤および／または硬化触媒 0.01～100部

この組成物中の(A2)は1分子中に非二重結合性官能基を1個のみ有するために塗膜表面に配向しやすい。ま

【0104】本発明においては、このように塗膜を形成したのち、たとえば塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、炭酸などの酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなどのアルカリなどの0.1～10%水溶液(0～30℃)により塗膜表面を洗い流したり、スプレー塗装したり、ハケぬりして処理することにより、たとえば前記熱解離せずに残存している保護基R_fを加水分解してさらに脱離させることやカルボン酸基、スルホン酸基、アミノ基がイオン性基となることが考えられ、このような処理をすることにより塗膜がより親水性になるものと考えられる。

【0105】前記したように(A)式(I)

Z-X-O-R_f (I)

で示される化合物は、R_fがたとえば含フッ素ビニルエーテル(以下、FVEともいう)残基のとき、含フッ素アルコール(以下、FOHともいう)残基のときのそれにおいて、Zが官能基を有しないときは該化合物は添加剤であり、Zが非二重結合性官能基を有するときは該化合物は反応性添加剤であり、Zが重合性の二重結合性官能基を有するときは該化合物は重合性添加剤である。

【0106】本発明の塗料用組成物において、前記化合物からなる汚染付着防止剤、塗料用樹脂、硬化剤および／または硬化触媒の組合せの例として、つぎのものが好ましくあげられる。なお、以下において式とは前記式(I)を示す。

【0107】(1)

(A1) 式中、Zが官能基を有さずR_fがFVE残基である化合物

からなる汚染付着防止剤 1～100部

(B) 架橋性官能基含有塗料用樹脂 100部

(C) 硬化剤および／または硬化触媒 0.01～100部

汚染除去性に優れている。より好ましくは、

(A1) 式中、Zが官能基を有さずR_fがFVE残基である化合物

からなる汚染付着防止剤 1～50重量部

(B1) 架橋性官能基含有塗料用フッ素樹脂 100部

(C) 硬化剤および／または硬化触媒 0.01～100重量部

汚染除去性に優れている。

【0108】(2)

(A1) 式中、Zが非二重結合性官能基を有しR_fがFVE残基である

化合物からなる汚染付着防止剤 1～100部

(B) 架橋性官能基含有塗料用樹脂 100部

(C) 硬化剤および／または硬化触媒 0.01～100部

汚染除去性に優れている。

【0109】より好ましくは、

(A2) 式中、Zが非二重結合性官能基を有しR_fがFVE残基であり、

1分子中に非二重結合性官能基を1個有する化合物からなる

汚染付着防止剤 1～100部

(B) 架橋性官能基含有塗料用樹脂 100部

(C) 硬化剤および／または硬化触媒 0.01～100部

汚染除去性に優れている。

た、この組成物からなる塗膜は長期の防汚染付着性、汚染除去性、低帶電性、耐溶剤性に優れている。

【0110】さらに好ましくは、

(A1) 式中、Zが非二重結合性官能基を有しR_fがFVE残基である
化合物からなる汚染付着防止剤 1~100部
(B1) 架橋性官能基含有塗料用フッ素樹脂 100部
(C) 硬化剤および／または硬化触媒 0.01~100部

この組成物からなる塗膜は長期の防汚染付着性、汚染除

に優れている。

去性、低帶電性、耐候性、耐溶剤性、耐薬品性、耐水性 【0111】さらに好ましくは、

(A2) 式中、Zが非二重結合性官能基を有しR_fがFVE残基であり、
1分子中に非二重結合性官能基を1個有する化合物からなる汚染
付着防止剤 1~100部
(B1) 架橋性官能基含有塗料用フッ素樹脂 100部
(C) 硬化剤および／または硬化触媒 0.01~100部

この組成物中の(A2)は1分子中に非二重結合性官能基を1個のみ有するため塗膜表面に配向しやすい。ま

でいる。

た、この組成物からなる塗膜は長期の防汚染付着性、汚

【0112】(3)

(A1) 式中、Zが非二重結合性官能基を有しR_fがFVE残基である
化合物からなる汚染付着防止剤 1~100部
(B) 架橋性官能基含有塗料用樹脂 100部
(C) 硬化剤および／または硬化触媒 0.01~100部
(D) 脱離反応用触媒および／またはドナー性化合物

この組成物からなる塗膜は長期の防汚染付着性、汚染除

含んでおり、表面親水化がより促進される。

去性、低帶電性、耐溶剤性に優れている。また、この組成物は脱離反応用触媒および／またはドナー性化合物を

【0113】より好ましくは、

(A2) 式中、Zが非二重結合性官能基を有しR_fがFVE残基であり、
1分子中に非二重結合性官能基を1個有する化合物からなる汚染
付着防止剤 1~100部
(B) 架橋性官能基含有塗料用樹脂 100部
(C) 硬化剤および／または硬化触媒 0.01~100部
(D) 脱離反応用触媒および／またはドナー性化合物

この組成物中の(A2)は1分子中に非二重結合性官能基を1個のみ有するために塗膜表面に配向しやすい。また、この組成物からなる塗膜は長期の防汚染付着性、汚

【0114】さらに好ましくは、

染除去性、低帶電性、耐溶剤性に優れている。また、こ

の組成物は脱離反応用触媒および／またはドナー性化合物を含んでおり、表面親水化がより促進される。

【0114】さらに好ましくは、

(A1) 式中、Zが二重結合性官能基を有しR_fがFVE残基である
化合物からなる汚染付着防止剤 1~100部
(B1) 架橋性官能基含有塗料用フッ素樹脂 100部
(C) 硬化剤および／または硬化触媒 0.01~100部
(D) 脱離反応用触媒および／またはドナー性化合物

この組成物からなる塗膜は長期の防汚染付着性、汚染除

び／またはドナー性化合物を含んでおり、表面親水化が

去性、低帶電性、耐候性、耐溶剤性、耐薬品性、耐水性
に優れている。また、この組成物は脱離反応用触媒およ

より促進される。

【0115】さらに好ましくは、

(A2) 式中、Zが非二重結合性官能基を有しR_fがFVE残基であり、
1分子中に非二重結合性官能基を1個有する化合物からなる汚染
付着防止剤 1~100部
(B1) 架橋性官能基含有塗料用フッ素樹脂 100部
(C) 硬化剤および／または硬化触媒 0.01~100部
(D) 脱離反応用触媒および／またはドナー性化合物

この組成物中の(A2)は1分子中に非二重結合性官能基を1個のみ有するため塗膜表面に配向しやすい。ま

た、この組成物からなる塗膜は長期の防汚染付着性、汚

染除去性、低帶電性、耐候性、耐溶剤性、耐薬品性、耐

水性に優れている。また、この組成物は脱離反応用触媒および／またはドナー性化合物を含んでおり、表面親水化がより促進される。

【0116】(4)

(A1) 式中、Zが重合性の二重結合性官能基を有しR_fがFVE残基である重合性添加剤を共重合してなる (B) 架橋性官能基含有塗料用樹脂 1～100部
 (C) 硬化剤および／または硬化触媒 0.01～100部

この組成物からなる塗膜は長期の防汚染付着性、汚染除去性、低帶電性、耐溶剤性に優れている。

(A2) 式中、Zが重合性の二重結合性官能基を有しR_fがFVE残基である重合性添加剤を共重合してなる (B1) 架橋性官能基含有塗料用樹脂 1～100部
 (C) 硬化剤および／または硬化触媒 0.01～100部

この組成物からなる塗膜は長期の防汚染付着性、汚染除去性に優れている。

【0117】より好ましくは、去性、低帶電性、耐溶剤性、耐候性、耐薬品性、耐水性 【0118】(5)

(A1) 式中、Zが官能基を有さずR_fがFOH残基である化合物からなる汚染付着防止剤 1～100部
 (B) 架橋性官能基含有塗料用樹脂 100部
 (C) 硬化剤および／または硬化触媒 0.01～100部

この組成物は貯蔵安定性に優れ、塗膜は防汚染付着性、汚染除去性に優れている。

(A2) 式中、Zが官能基を有さず、R_fが2級または3級のFOH残基である化合物からなる汚染付着防止剤 1～100部
 (B) 架橋性官能基含有塗料用樹脂 100部
 (C) 硬化剤および／または硬化触媒 0.01～100部

この組成物の(A2)はR_fが2級または3級のFOH残基であり、脱離性により優れている。この組成物は貯蔵安定性に優れ、塗膜は防汚染付着性、汚染除去性に優れている。

【0120】より好ましくは、

(A1) 式中、Zが官能基を有さずR_fがFOH残基である化合物 1～50重量部
 (B1) 架橋性官能基含有塗料用フッ素樹脂 100部
 (C) 硬化剤および／または硬化触媒 0.01～100重量部

この組成物は貯蔵安定性に優れ、塗膜は耐候性、防汚染付着性、汚染除去性に優れている。さらに好ましくは

(A2) 式中、Zが官能基を有さず、R_fが2級または3級のFOH残基である化合物からなる汚染付着防止剤 1～100部
 (B1) 架橋性官能基含有塗料用フッ素樹脂 100部
 (C) 硬化剤および／または硬化触媒 0.01～100部

この組成物の(A2)はR_fが2級または3級のFOH残基であり、脱離性により優れている。この組成物は貯蔵安定性に優れ、塗膜は防汚染付着性、汚染除去性に優れている。

【0121】(6)

(A1) 式中、Zが非二重結合性官能基を有しR_fがFOH残基である化合物からなる汚染付着防止剤 1～100部
 (B) 架橋性官能基含有塗料用樹脂 100部
 (C) 硬化剤および／または硬化触媒 0.01～100部

この組成物からなる塗膜は長期の防汚染付着性、汚染除去性、低帶電性、耐溶剤性に優れている。より好ましく

(A2) 式中、Zが非二重結合性官能基を有しR_fが2級または3級のFOH残基である化合物からなる汚染付着防止剤 1～100部
 (B) 架橋性官能基含有塗料用樹脂 100部
 (C) 硬化剤および／または硬化触媒 0.01～100部

この組成物の(A2)はR_fが2級または3級のFOH残基であり、脱離性により優れている。この組成物から

なる塗膜は長期の防汚染付着性、汚染除去性、低帯電性、耐溶剤性に優れている。

【0122】より好ましくは、

(A3) 式中、Zが非二重結合性官能基を有しR_fがFOH残基であり、
1分子中に非二重結合性官能基を1個有する化合物からなる汚染
付着防止剤 1~100部
(B) 架橋性官能基含有塗料樹脂 100部
(C) 硬化剤および/または硬化触媒 0.01~100部

この組成物中の(A2)は1分子中に非二重結合性官能基を1個のみ有するため塗膜表面に配向しやすい。また、この組成物からなる塗膜は長期の防汚染付着性、汚染除去性、低帯電性、耐溶剤性に優れている。

【0123】より好ましくは、

(A4) 式中、Zが非二重結合性官能基を有し、R_fが2級または3級のFOH残基であり、1分子中に非二重結合性官能基を1個有する化合物からなる汚染付着防止剤 1~100部
(B) 架橋性官能基含有塗料用樹脂 100部
(C) 硬化剤および/または硬化触媒 0.01~100部

この組成物の(A2)はR_fが2級または3級のFOH残基であり、脱離性により優れている。この組成物中の(A2)は1分子中に非二重結合性官能基を1個のみ有するため塗膜表面に配向しやすい。また、この組成物からなる塗膜は長期の防汚染付着性、汚染除去性、低帯電性、耐溶剤性に優れている。

【0124】より好ましくは、

(A1) 式中、Zが非二重結合性官能基を有しR_fがFOH残基である
化合物からなる汚染付着防止剤 1~100部
(B1) 架橋性官能基含有塗料用フッ素樹脂 100部
(C) 硬化剤および/または硬化触媒 0.01~100部

この組成物からなる塗膜は長期の防汚染付着性、汚染除去性、低帯電性、耐候性、耐溶剤性、耐薬品性、耐水性に優れている。

【0125】さらに好ましくは、

(A2) 式中、Zが非二重結合性官能基を有しR_fが2級または3級のFOH基である化合物からなる汚染付着防止剤 1~100部
(B2) 架橋性官能基含有塗料用フッ素樹脂 100部
(C) 硬化剤および/または硬化触媒 0.01~100部

この組成物の(A2)はR_fが2級または3級のFOH残基であり、脱離性により優れている。この組成物からなる塗膜は長期の防汚染付着性、汚染除去性、低帯電性、耐候性、耐溶剤性、耐薬品性、耐水性に優れている。

【0126】さらに好ましくは、

(A3) 式中、Zが非二重結合性官能基を有しR_fがFOH残基であり、
1分子中に非二重結合性官能基を1個有する化合物からなる汚染
付着防止剤 1~100部
(B3) 架橋性官能基含有塗料用フッ素樹脂 100部
(C) 硬化剤および/または硬化触媒 0.01~100部

この組成物中の(A2)は1分子中に非二重結合性官能基を1個のみ有するため塗膜表面に配向しやすい。また、この組成物からなる塗膜は長期の防汚染付着性、汚染除去性、低帯電性、耐候性、耐溶剤性、耐薬品性、耐水性に優れている。

【0127】さらに好ましくは、

(A4) 式中、Zが非二重結合性官能基を有し、R_fが2級または3級のFOH残基であり、1分子中に非二重結合性官能基を1個有する化合物からなる汚染付着防止剤 1~100部
(B4) 架橋性官能基含有塗料用フッ素樹脂 100部
(C) 硬化剤および/または硬化触媒 0.01~100部

この組成物の(A4)はR_fが2級または3級のFOH残基であり、脱離性により優れている。この組成物中の(A4)は1分子中に非二重結合性官能基を1個のみ有するため塗膜表面に配向しやすい。また、この組成物からなる塗膜は長期の防汚染付着性、汚染除去性、低帯電性、耐候性、耐溶剤性、耐薬品性、耐水性に優れている。

【0128】(7)

(A1) 式中、Zが非二重結合性官能基を有しR_fがFOH残基である

(A)	化合物からなる汚染付着防止剤 (B) 架橋性官能基含有塗料用樹脂 (C) 硬化剤および／または硬化触媒 (D) 脱離反応用触媒および／またはドナー性化合物	1～100部 100部 0.01～100部 0.01～100部
	この組成物からなる塗膜は長期の防汚染付着性、汚染除去性、低帯電性、耐溶剤性に優れている。また、この組成物は脱離反応用触媒および／またはドナー性化合物を含む。	んでおり、表面親水化がより促進される。 【0129】より好ましくは、
(A 2)	式中、Zが非二重結合性官能基を有しR _f が2級または3級のFOH残基である化合物からなる汚染付着防止剤 (B) 架橋性官能基含有塗料用樹脂 (C) 硬化剤および／または硬化触媒 (D) 脱離反応用触媒および／またはドナー性化合物	1～100部 100部 0.01～100部 0.01～100部
	この組成物の(A 2)はR _f が2級または3級のFOH残基であり、脱離性により優れている。この組成物からなる塗膜は長期の防汚染付着性、汚染除去性、低帯電性、耐溶剤性に優れている。また、この組成物は脱離反応用触媒および／またはドナー性化合物を含む。	応用触媒および／またはドナー性化合物を含んでおり、表面親水化がより促進される。 【0130】より好ましくは、
(A 3)	式中、Zが非二重結合性官能基を有しR _f がFOH残基であり、1分子中に非二重結合性官能基を1個有する化合物からなる汚染付着防止剤 (B) 架橋性官能基含有塗料用樹脂 (C) 硬化剤および／または硬化触媒 (D) 脱離反応用触媒および／またはドナー性化合物	1～100部 100部 0.01～100部 0.01～100部
	この組成物中の(A 3)は1分子中に非二重結合性官能基を1個のみ有するため塗膜表面に配向しやすい。また、この組成物からなる塗膜は長期の防汚染付着性、汚染除去性、低帯電性、耐溶剤性に優れている。また、この組成物は脱離反応用触媒および／またはドナー性化合物を含む。	の組成物は脱離反応用触媒および／またはドナー性化合物を含んでおり、表面親水化がより促進される。 【0131】より好ましくは、
(A 4)	式中、Zが非二重結合性官能基を有し、R _f が2級または3級のFOH残基であり、1分子中に非二重結合性官能基を1個有する化合物からなる汚染付着防止剤 (B) 架橋性官能基含有塗料用樹脂 (C) 硬化剤および／または硬化触媒 (D) 脱離反応用触媒および／またはドナー性化合物	1～100部 100部 0.01～100部 0.01～100部
	この組成物の(A 4)はR _f が2級または3級のFOH残基であり、脱離性により優れている。この組成物中の(A 4)は1分子中に非二重結合性官能基を1個のみ有するため塗膜表面に配向しやすい。また、この組成物からなる塗膜は長期の防汚染付着性、汚染除去性、低帯電性、耐溶剤性に優れている。また、この組成物は脱離反応用触媒および／またはドナー性化合物を含む。	性、耐溶剤性に優れている。また、この組成物は脱離反応用触媒および／またはドナー性化合物を含んでおり、表面親水化がより促進される。 【0132】より好ましくは、
(A 1)	式中、Zが非二重結合性官能基を有しR _f がFOH残基である化合物からなる汚染付着防止剤 (B 1) 架橋性官能基含有塗料用フッ素樹脂 (C) 硬化剤および／または硬化触媒 (D) 脱離反応用触媒および／またはドナー性化合物	1～100部 100部 0.01～100部 0.01～100部
	この組成物からなる塗膜は長期の防汚染付着性、汚染除去性、低帯電性、耐候性、耐溶剤性、耐薬品性、耐水性に優れている。また、この組成物は脱離反応用触媒およ	び／またはドナー性化合物を含んでおり、表面親水化がより促進される。 【0133】さらに好ましくは、
(A 2)	式中、Zが非二重結合性官能基を有しR _f がFOH残基であり、1分子中に非二重結合性官能基を1個有する化合物からなる汚染付着防止剤 (B 1) 架橋性官能基含有塗料用フッ素樹脂 (C) 硬化剤および／硬化触媒	1～100部 100部 0.01～100部

(D) 脱離反応用触媒および／またはドナー性化合物

この組成物中の（A 2）は1分子中に非二重結合性官能基を1個のみ有するために塗膜表面に配向しやすい。また、この組成物からなる塗膜は長期の防汚染付着性、汚染除去性、低帯電性、耐候性、耐溶剤性、耐薬品性、耐

水性に優れている。また、この組成物は脱離反応用触媒および／またはドナー性化合物を含んでおり、表面親水化がより促進される。

【0134】より好ましくは、

(A 3) 式中、Zが非二重結合性官能基を有しR_fが2級または3級の

F OH残基である化合物からなる汚染付着防止剤 1～100部

(B 1) 架橋性官能基含有塗料用フッ素樹脂 100部

(C) 硬化剤および／または硬化触媒 0.01～100部

(D) 脱離反応用触媒および／またはドナー性化合物

この組成物の（A 3）はR_fが2級または3級のF OH残基であり、脱離性により優れている。この組成物からなる塗膜は長期の防汚染付着性、汚染除去性、低帯電

性、耐候性、耐溶剤性、耐薬品性、耐水性に優れて

る。また、この組成物は脱離反応用触媒および／またはドナー性化合物を含んでおり、表面親水化がより促進される。

【0135】さらに好ましくは、

(A 4) 式中、Zが非二重結合性官能基を有し、R_fが2級または3級の

F OH残基であり、1分子中に非二重結合性官能基を1個有する

化合物からなる汚染付着防止剤 1～100部

(B 1) 架橋性官能基含有塗料用フッ素樹脂 100部

(C) 硬化剤および／または硬化触媒 0.01～100部

(D) 脱離反応用触媒および／またはドナー性化合物

この組成物の（A 4）はR_fが2級または3級のF OH残基であり、脱離性により優れている。この組成物中の（A 4）は1分子中に非二重結合性官能基を1個のみ有するため塗膜表面に配向しやすい。また、この組成物からなる塗膜は長期の防汚染付着性、汚染除去性、低帯電

性、耐候性、耐溶剤性、耐薬品性、耐水性に優れて

る。また、この組成物は脱離反応用触媒および／またはドナー性化合物を含んでおり、表面親水化がより促進される。

【0136】(8)

(A) 式中、Zが重合性の二重結合性官能基を有しR_fがF OH残基

である重合性添加剤を共重合してなる (B) 架橋性官能基含有

塗料用樹脂 1～100部

(C) 硬化剤および／または硬化触媒 0.01～100部

この組成物からなる塗膜は長期の防汚染付着性、汚染除去性、低帯電性、耐溶剤性に優れている。

【0137】より好ましくは、

(A 2) 式中、Zが重合性の二重結合性官能基を有しR_fがF OH残基

である重合性添加剤を共重合してなる (B 1) 架橋性官能基含有

塗料用フッ素樹脂 1～100部

(C) 硬化剤および／または硬化触媒 0.01～100部

この組成物からなる塗膜は長期の防汚染付着性、汚染除去性、低帯電性、耐候性、耐溶剤性、耐薬品性に優れている。

という。さらに、これに含フッ素保護基になりうる化合物として2, 2, 3, 3, 3-ペントフルオロプロピルビニルエーテル（以下、5 FVEという）213g、35%塩酸0.23g、メチルイソブチルケトン200gを加え50℃で1時間攪拌した。この反応混合物を室温に戻し、アルカリで中和および水洗したのちモレキュラーシープ4Aにより乾燥し、固体分49%の熱解離性含フッ素保護基を有する化合物溶液F-1を得た。

【0140】合成例2～4

合成例1に準じて、表1に示す反応原料を用いて熱解離性含フッ素保護基を有する化合物F-2～F-4を得た。

【0141】

【表1】

【0139】合成例1

1L三方フラスコに1, 4-ブタンジオール100g (1. 1モル)、と4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸186g (1. 1モル)、酢酸エチル150gとキシリレン150gの混合物に溶解し、5℃以下にたましながら、トリエチルアミン0.55gを加え6時間攪拌を続けた。この反応混合物を室温に戻し、有機層を水洗したのちモレキュラーシープ4Aにより乾燥させてモノカルボン酸化合物溶液を得た。この溶液を以下、溶液A-1

表 1

		合 成 例		
		2	3	4
モノカルボン 酸化合物 (グラム)	溶液 A - 1	586	-	-
	HSA	-	330	330
含フッ素ビニ ルエーテル (グラム)	17FVE	593	-	593
	5FVE	-	213	-
溶 剂 (グラム)	MIBK	400	200	400
	キシレン	-	300	300
35% 塩酸 (グラム)	0.23	0.23	0.23	
生成物溶液の記号	F - 2	F - 3	F - 4	
生成物溶液の固形分 (%)	55	50	55	

【0142】なお、表1において用いる略号は、つぎのものを示す。

【0143】

HSA : 1,2-ヒドロキシステアリン酸
17FVE : 2-ペフルオロオクチルエチルビニルエーテル

MIBK : メチルイソブチルケトン

合成例 5

合成例1でえらえた溶液A-1に5FVE 213g、35% 塩酸0.23g、メチルイソブチルケトン200gを加え50℃で1時間攪拌した。さらにこれにエチルビニルエーテル71.5g、35% 塩酸0.1gを加え50℃で1時間攪拌した。この反応混合物を室温に戻し、アルカリ中和および水洗したのちモレキュラーシープ4Aにより乾燥し、固形分52%の熱解離性含フッ素保護基を有する化合物溶液F-5をえた。

【0144】合成例 6

3-アリロキシカルボニルプロピオン酸(アリルアルコールと無水コハク酸との反応物)174g(1.1モル)、5FVE 213g、35% 塩酸0.23g、メチルイソブチルケトン400gを加え50℃で1時間攪拌した。この反応混合物を室温に戻し、アルカリで中和および水洗したのちモレキュラーシープ4Aにより乾燥し、固形分50%の熱解離性含フッ素保護基を有するモノマー溶液M-1をえた。

【0145】重合例 1

6Lステンレス製オートクレーブに酢酸ブチル2.0kg、テトラフルオロエチレン680g(6.8モル)を加え、窒素置換し、67.5℃まで昇温する。これに攪拌下オクタノイルバーオキサイド溶液(固形分30%)を60g加え、ピバリン酸ビニル317g(2.5モル)エチルビニルエーテル134g(1.9モル)、ヒドロキシブチルビニルエーテル143g(1.2モル)、

ドロキシブチルビニルエーテル143g(1.2モル)、合成例6と同様にして合成したモノマー溶液M-1を440g(約0.6モル)の混合物を2時間かけて加えた。モノマーの添加終了後のさらに2時間後に同一の過酸化物溶液を60g追加し、さらに10時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却し、未反応モノマーをページしたのちさらに窒素置換して、生成物3.5kg(固形分43%)を得た。数平均分子量Mn 8000、水酸基価4.8(mg KOH/g)であった。これを濃縮して固形分60%の溶液とした。この熱解離性含フッ素保護基を有する樹脂溶液をFR-1という。

【0146】合成例 7

1L三方フラスコに1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロー-2-プロパンオール168gを入れ氷冷し、そこへカリウムt-ブトキシド90gを加えて溶解したのち、攪拌下ジエチルエーテル500gに溶解させた塩化p-トルエンスルホン酸95gを30分かけて滴下した。滴下終了後氷冷下1時間攪拌を続け、そのち室温で1時間反応を続けた。反応混合物を水で洗浄したのちモレキュラーシープ4Aで乾燥し、溶媒を留去することにより、p-トルエンスルホン酸(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロー-2-プロピル)を129gえた。この熱解離性含フッ素保護基を有する化合物を以下、F-6という。

【0147】重合例 2

6Lステンレス性オートクレーブに酢酸ブチル2.0kg、テトラフルオロエチレン680g(6.8モル)を加え、窒素置換し、67.5℃まで昇温する。これに攪拌下オクタノイルバーオキサイド溶液(固形分30%)を60g加え、ピバリン酸ビニル317g(2.5モル)エチルビニルエーテル134g(1.9モル)、ヒドロキシブチルビニルエーテル143g(1.2モル)、

ル)、 $C_4H_9OCO-CH_2-CH(SO_3-CH(CF_3)-CF_3)-CO_2CH_2CH=CH_2$ で示されるM-2モノマー-266 g (0.6モル)の混合物を2時間かけて加えた。モノマーの添加終了後のさらに2時間後に前記と同一の過酸化物溶液を60 g追加し、さらに10時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却し、未反応モノマーをバージしたのちさらに窒素置換して、生成物3.3 kg (固形分41%)を得た。数平均分子量Mn 11000、水酸基価47 (mg KOH/g) であった。これを濃縮して固形分60%とした。この熱解離性含フッ素保護基を有する樹脂溶液を以下、FR-2という。

【0148】合成例8

2 L三方フラスコに2-イソシアネートエチル-2、6-ジイソシアネートカプロエート267 g、2,2,3,3,3-ペントフルオロプロパノール675 gを入れ80°Cで5時間攪拌した。つぎに減圧下に未反応のアルコールを留去して、熱解離性含フッ素保護基を有する化合物をFR-7を得た。

【0149】合成例9

合成例1でえられた溶液A-1にエチルビニルエーテル95 g、35%塩酸0.23 g、メチルイソブチルケトン80 gを加え50°Cで1時間攪拌した。この反応混合物を室温に戻し、アルカリで中和および水洗したのちモレキュラーシーブ4 Aにより乾燥し、固形分48%の熱解離性非含フッ素保護基を有する化合物溶液N-1を得た。

【0150】実施例1

ゼップルGK-500 (ダイキン工業(株)製) フッ素樹脂ポリオール溶液、水酸基価60、固形分60 wt%) 208 gにCR-95 (酸化チタン、石原産業(株)製) 250 g、酢酸ブチル100 g、ガラスピーズ80 gを加え、卓上グラインドミル(三枚羽式)により1500 rpmで1時間攪拌分散した。ガラスピーズをろ別により除き分散液410.5 gを得た。これにGK-500を214.8 g、酢酸ブチル110.3 gを加え、良く混合しこれをGK-500白ベース(顔料/樹脂=0.833重量比)とした。この白ベース100 gに熱解離性含フッ素保護基を有する化合物溶液F-1を6.0 g(フッ素樹脂100重量部に対し10重量部)添加し、BL-4165 (住友バイエルウレタン製) ブロック化イソホロンジイソシアネート系硬化剤)を20.0 g (NCO/OH=1.2)、1%ジブチルスズジラウレートの酢酸ブチル溶液を0.3 g、酢酸ブチル80 gを加えよく混合した。この塗装用組成物をスプレー塗装によりAM-712処理アルミ板(0.5 mm厚)に塗装し、180°C 30分間かけて硬化乾燥させ、塗装膜厚が約40 μmの塗板とし以後の試験をおこなった。

【0151】実施例2

熱解離性含フッ素保護基を有する化合物溶液F-1のか

わりにF-2を11.9 gを用いたこと以外は実施例1と同様の配合で実験をおこなった。

【0152】実施例3

熱解離性含フッ素保護基を有する化合物溶液F-1のかわりにF-3を6.0 gを用いたこと以外は実施例1と同様の配合で実験をおこなった。

【0153】実施例4

熱解離性含フッ素保護基を有する化合物溶液F-1のかわりにF-4を12.3 gを用いたこと以外は実施例1と同様の配合で実験をおこなった。

【0154】実施例5

熱解離性含フッ素保護基を有する化合物溶液F-1のかわりにF-5を6.8 gを用いたこと以外は実施例1と同様の配合で実験をおこなった。

【0155】実施例6

ジブチルスズジラウレートの酢酸ブチル溶液のかわりに5% p-トルエンスルホン酸のエタノール溶液を0.3 g用いたこと以外は実施例1と同様の配合で実験をおこなった。

【0156】実施例7

熱解離性含フッ素保護基を有する樹脂溶液FR-1の208 gにCR-95 (酸化チタン、石原産業(株)製) 250 g、酢酸ブチル100 g、ガラスピーズ800 gを加え、卓上グラインドミル(三枚羽式)により1500 rpmで1時間攪拌分散した。ガラスピーズをろ別により除き分散液416.3 gを得た。これにFR-1を217.8 g、酢酸ブチル111.9 gを加え、良く混合しこれをFR-1白ベース(顔料/樹脂=0.833重量比)とした。この白ベース100 gにBL-4165 (住友バイエルウレタン(株)製) ブロック化イソホロンジイソシアネート系硬化剤)を13.3 g (NCO/OH=1.0)、テトラブチルアンモニウムクロリド0.6 g、ジメチルホルムアミド20 g、酢酸ブチル60 gをくわえよく混合した。この塗装用組成物をスプレー塗装によりAM-712処理アルミ板(0.5 mm厚)に塗装し、180°C 30分間かけて硬化乾燥させ塗装膜厚約40 μmの塗板とし以後の試験をおこなった。

【0157】実施例8

実施例1と同様に作製したゼップルGK-500白ベース(顔料/樹脂=0.833重量比) 100 gに熱解離性含フッ素保護基を有する化合物F-6を1.5 gとBL-4165 (住友バイエルウレタン(株)製) ブロック化イソホロンジイソシアネート系硬化剤)を16.6 g (NCO/OH=1.0)、塩化リチウム0.2 g、ジメチルホルムアミド20 g、酢酸ブチル60 gをくわえよく混合した。この塗装用組成物をスプレー塗装によりAM-712処理アルミ板(0.5 mm厚)に塗装し、180°C 30分間かけて硬化乾燥させ塗装膜厚約40 μmの塗板とし以後の試験をおこなった。

【0158】実施例9

熱解離性含フッ素保護基を有する樹脂溶液F R - 2 の 2 0 8 g に C R - 9 5 (酸化チタン、石原産業(株)製) 2 5 0 g、酢酸ブチル 1 0 0 g、ガラスピーズ 8 0 0 g を加え、卓上グラインドミル(三枚羽式)により 1 5 0 0 r p m で 1 時間攪拌分散した。ガラスピーズをろ別により除き分散液 4 2 1. 4 g をえた。これに F R - 1 を 2 1 9. 7 g、酢酸ブチル 1 1 3. 2 g を加え、良く混合しこれを F R - 1 白ベース(顔料/樹脂 = 0. 8 3 3 重量比)とした。この白ベース 1 0 0 に B L - 4 1 6 5 (住友バイエルウレタン(株)製ブロック化イソホロンジイソシアネート系硬化剤)を 1 3. 0 g (NCO/OH = 1. 0)、テトラブチルアンモニウムクロリド 0. 6 g、ジメチルホルムアミド 2 0 g、酢酸ブチル 6 0 g をくわえよく混合した。この塗装用組成物をスプレー塗装により A M - 7 1 2 处理アルミ板(0. 5 mm 厚)に塗装し、1 8 0 ℃ 3 0 分硬化乾燥させ塗装膜厚約 4 0 μ m の塗板とし以後の試験をおこなった。

【0159】実施例 10

実施例 1 と同様に作製したゼッフル G K - 5 0 0 白ベース(顔料/樹脂 = 0. 8 3 3 重量比) 1 0 0 g に熱解離性含フッ素保護基を有する化合物 F - 7 を 1. 5 g と B L - 4 1 6 5 (住友バイエルウレタン(株)製ブロック化イソホロンジイソシアネート系硬化剤)を 1 4. 9 g (NCO/OH = 0. 9)、1%ジブチルスズジラウレートの酢酸ブチル溶液を 0. 3 g、塩化リチウム 0. 3 g、ジメチルホルムアミド 2 0 g、酢酸ブチル 6 0 g をくわえよく混合した。この塗装用組成物をスプレー塗装により A M - 7 1 2 处理アルミ板(0. 5 mm 厚)に塗装し、1 8 0 ℃ 3 0 分硬化乾燥させ塗装膜厚約 4 0 μ m の塗板とし以後の試験をおこなった。

【0160】実施例 11

ゼムラック Y C 3 6 2 3 (鐘淵化学(株)製アクリルシリコン、固形分 5 0 %) 2 5 0 g に C R - 9 5 (酸化チタン、石原産業(株)製) 2 5 0 g、酢酸ブチル 1 0 0 g、脱水剤として H C (OCH₃)₃ を 1 0. 0 g、ガラスピーズ 8 0 0 g を加え、卓上グラインドミル(三枚羽式)により 1 5 0 0 r p m で 1 時間攪拌分散した。ガラスピーズをろ別により除き分散液 4 4 4. 5 g をえた。これに Y C 3 6 2 3 を 2 5 9. 3 g、酢酸ブチル溶液 3 7. 1 g を加え、よく混合しこれを Y C 3 6 2 3 白ベース(顔料/樹脂 = 0. 8 3 3 重量比)とした。この白ベース 1 0 0 g に F - 7 を 1. 5 g 添加し、ジブチルスズジラウレートの 1%酢酸ブチル溶液を 0. 1 5 g、酢酸ブチル 8 0 g をくわえよく混合した。この塗装用組成物をスプレー塗装によりダル鋼板(0. 5 mm 厚)に塗装し、1 8 0 ℃ で 3 0 分硬化乾燥させ塗装膜厚約 4 0 μ m の塗板とし以後の試験をおこなった。

【0161】比較例 1

熱解離性含フッ素保護基を有する化合物溶液 F - 1 のかわりに N - 1 を 4. 7 g を用いたこと以外では実施例 1 と同様の配合で実験をおこなった。

【0162】比較例 2

実施例 1 と同様に作製したゼッフル G K - 5 0 0 白ベース(顔料/樹脂 = 0. 8 3 3 重量比) 1 0 0 g に B L - 4 1 6 5 (住友バイエルウレタン(株)製ブロック化イソホロンジイソシアネート系硬化剤)を 1 6. 6 g (NCO/OH = 1. 0)、1%ジブチルスズジラウレートの酢酸ブチル溶液を 0. 3 g、酢酸ブチル 8 0 g をくわえよく混合した。この塗装用組成物をスプレー塗装により A M - 7 1 2 处理アルミ板(0. 5 mm 厚)に塗装し、1 8 0 ℃ 3 0 分硬化乾燥させ塗装膜厚約 4 0 μ m の塗板とし以後の試験をおこなった。

【0163】実施例 1 ~ 1 1 および比較例 1 ~ 2 で作製した塗板について、つぎの試験をおこなった。

【0164】光沢 : J I S K - 5 4 0 0 に準じて、6. 0 度の鏡面光沢度を測定した。

鉛筆硬度 : J I S K - 5 4 0 0 に準じて、測定した。

汚染付着性 : 各塗板を大阪府下の 3 階建てビルの屋上にて屋外南面 3 0 度傾斜の暴露台に設置し、3 カ月と 6 カ月後の明度(L * 値)を測定し、初期の明度との差(-ΔL *)を汚染付着性の指標とし、つぎのように判定した。-ΔL * が 0 ~ 2 未満のときを A、2 ~ 4 未満のときを B、4 ~ 6 未満のときを C、6 ~ 1 0 未満のときを D、1 0 以上のときを E として評価した。

汚染除去性 : 汚染付着性を評価したときに用いた塗板の表面をハケにより水洗し、付着している汚れを除去した。除去後の明度(L * 値)と初期の明度との差(-ΔL *)を汚染除去性の指標(記号 A ~ E の意味は前記と同様)として評価した。

促進耐候性 : アイスパー UV テスター(岩崎電気(株)製)耐候性試験機で試験し、1 0 0 0 時間前後の 6. 0 度鏡面光沢保持率(%)により耐候性を評価した。

【0165】なお、耐候性試験はつぎの条件を採用した。

(1) サイクル L I G H T 、 ブラックパネル温度 6 3 ℃、相対湿度 7 0 %、時間 1 1 h、シャワー 1 0 秒/1 時間

(2) サイクル D E W 、 ブラックパネル温度 3 0 ℃、相対湿度 1 0 0 %、

(3) サイクル R E S T 、 ブラックパネル温度 6 3 ℃、相対湿度 8 5 %、

結果を表 2 に示す。

【0166】

【表 2】

表 2

		光沢	鉛筆硬度	汚染付着性 (3ヵ月後)	汚染付着性 (6ヵ月後)	汚染除去性 (6ヵ月後)	促進耐候性 (%)
実施例	1	86	2H	B	B	A	88
	2	84	2H	B	B	A	94
	3	83	2H	B	B	A	91
	4	85	2H	B	B	A	93
	5	82	2H	A	B	A	89
	6	84	2H	A	B	A	92
	7	83	2H	A	B	A	92
	8	84	2H	A	C	A	90
	9	82	2H	A	A	A	93
	10	84	2H	A	A	A	89
	11	90	2H	A	A	B	78
比較例	1	83	2H	C	D	A	90
	2	85	2H	D	E	A	92

【0167】

【発明の効果】以上の結果から明らかなように、本発明の汚染付着防止剤は、防汚染付着性に優れている。

【0168】また、本発明の汚染付着防止剤と架橋性官能基含有塗料用樹脂と硬化剤および／または硬化触媒とからなる塗料用組成物は、貯蔵安定性、熱硬化性に優れている。

【0169】また、本発明の熱解離性含フッ素保護基お

より水酸基を有する溶剤可溶性のフルオロオレフィン共重合体と硬化剤および／または硬化触媒とからなる塗料用組成物は、防汚染付着性、汚染除去性、耐候性に優れている。

【0170】また本発明の表面処理方法は、表面親水化能に優れている。

【0171】さらに本発明の屋外物品は、防汚染付着性に優れている。

フロントページの続き

(72) 発明者 清水 義喜

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内

(72) 発明者 光畠 啓男

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内